



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 2476

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 4 824 654 A (OTA YOSHIO ET AL) 25. April 1989 * Spalte 3, Zeile 9 - Zeile 54 *	1	C01F11/18
A	EP 0 429 707 A (SCHAEFER KALK JOHANN SCHAEFER) 5. Juni 1991 * Anspruch 1 *	1	
A	US 4 888 160 A (KOSIN JOHN A ET AL) 19. Dezember 1989 * Anspruch 1 *	1	
A	EP 0 480 587 A (ECC INT LTD) 15. April 1992 * Anspruch 1 *	1	
A	DE 27 42 829 A (SHIRAISHI KOGYO KAISHA LTD) 30. März 1978 * Anspruch 1 *	1	
A	US 3 150 926 A (POPE JAMES H.) 29. September 1964 * Anspruch 13 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 23. April 1997	Prüfer Clement, J-P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 (01/92) (P/C01)

Translation

European Patent Application 0 799 797

Application No. 96112476.5

Filed: 2nd August, 1996

Published: 8th October, 1997

Priority: 3rd April, 1996 as AT 598/96

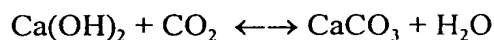
Applicants: Unitechnik-Thurner Anlagenbaugesellschaft mbH, Reichersdorf, AT

Inventor: Siegfried Thurner

Title: Continuous process for preparing precipitated calcium carbonate

Abstract:

The process proceeds according to the formula



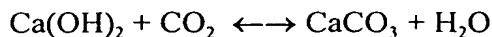
The invention claimed here consists, according to the desired output, of one or more batteries of square section cells with at least 340 litres capacity per cell.

Each cell (3) is provided with a special agitator (4) for dispersion and an integral tube (2) for hydrate slurry and flue gas.

The plant thus conceived operates **completely automatically and continuously**, so that precipitated calcium carbonate (PCC) required for industrial use can be provided in the essential crystal forms and particle sizes.

Description

(a) The invention concerns the **continuous** production of a white pigment (calcium carbonate) using calcium hydroxide and carbon dioxide, according to the formula



(b) The present state of the art is limited to the grinding of natural carbonates (marble or chalk), or to inventions for the preparation of calcium carbonates in batch processes..

(c) The invention with which this technical problem is solved is characterised by a process of stepwise carbonation in serially connected cells in order to obtain a stable calcium carbonate.

(d) For the purposes of extensive industrial use of the precipitated calcium carbonate (PCC) not only the stability but also the attainment of desired particle sizes and their distribution, and the production of a specific crystal form, are of special importance.

(e) The process permits production of the crystal forms which are predominantly required for a particular application:

Calcite - rhombohedral and scalenohedral
Aragonite – acicular.

Calcite requires, as is known from the literature, reaction temperatures below 30°C, whereby scalenohedral calcite is formed at temperatures of 25-28°C and rhombohedral calcite only at very much lower temperatures. Aragonite needs higher temperatures, preferably 30-36°C.

An acceleration of the lead time is achieved if the first cell is two thirds filled with carbonate of the targeted crystal form and, as soon as the hydroxide flow is started, the flue gas is let in.

The carbonation is successful with a concentration of CO₂ in the flue gas of as little as 10%. The output of the cell batteries is proportional to the CO₂ concentration. The particle size is dependent upon the concentration of the hydroxide suspension, the throughput rate and the excess of flue gas.

(f) The invention claimed herein, illustrated in Fig. 1, comprises - according to the desired capacity - one or more batteries of square section cells with at least 340 litres of internal volume per cell.

Each cell (3) is provided with a special stirrer (4) for dispersing the hydroxide slurry with the flue gas.

For this purpose an open combined gas and slurry duct (2) surrounding the stirrer is connected by flanges centrally to the motor.

The stirring device generates a specific pressure reduction, which on one hand permits the introduction of the gas under minimal pressure and on the other hand reinforces the circulation inside the cell.

This combination gives a dispersion, which enables the reaction between hydroxide and gas to take place at the smallest stirrer rating (1.5kW). The hydroxide passes from a cell (3) through a suitable tube (1) at zero pressure into the combined gas and slurry duct (2) of the next cell. The carbonation is controlled by means of the flue gas or throughflow rate, as well as by the predetermined concentration of the hydroxide suspension.

Claims

1. Process for continuous production of precipitated calcium carbonate, characterised in that carbonation takes place in serially connected cells.

2. Process according to claim 1, characterised in that cells are used which have a square ground plan and a height of at least 1000mm.
3. Process according to claims 1 and 2, characterised in that a battery arrangement of cells is provided, whereby the number of cells and batteries is determined by the plant-capacity.
4. Process according to claims 1 to 3, characterised in that the introduction of gas and slurry as well as their dispersion (Figure 1) is effected by providing each cell (3) with a stirrer (4) with an integrated gas and slurry duct (2).
5. Process according to claims 1 to 4, characterised in that scalenohedral calcite is produced at temperatures below 29°C, rhombohedral calcite at temperatures below 15°C and acicular aragonite at temperatures above 30°C.
6. Process according to claims 1 to 5, characterised in that particle sizes down to a high percentage smaller than 2µm can be prepared.

L.R.Jarvis
8 June, 1999

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 799 797 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

08.10.1997 Patentblatt 1997/41

(51) Int. Cl.⁶: C01F 11/18

(21) Anmeldenummer: 96112476.5

(22) Anmeldetag: 02.08.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE ES FR GB GR IT LI PT SE

(30) Priorität: 03.04.1996 AT 598/96

(71) Anmelder: UNITECHNIK-

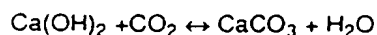
THURNER Anlagenbaugesellschaft mbH
3131 Reichersdorf (AT)

(72) Erfinder: Thurner, Siegfried

3131 Reichersdorf 123 (AT)

(54) **Kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von gefälltem Kalziumkarbonat**

(57) Das Verfahren arbeitet entsprechend der Formel

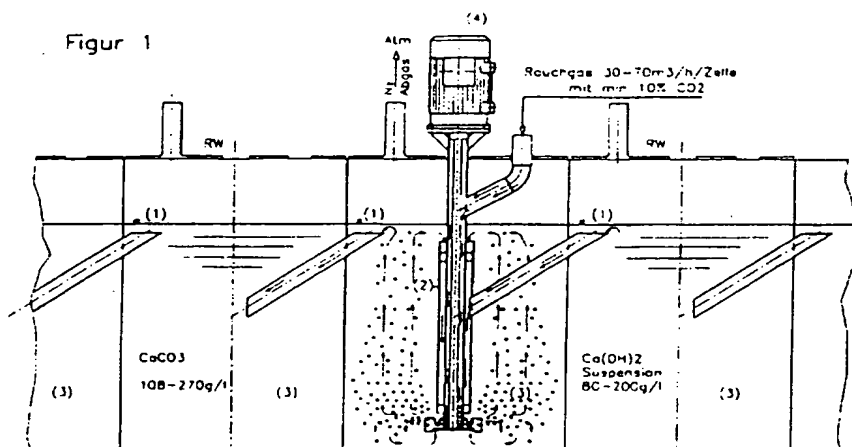


Die hier beanspruchte Erfindung besteht je nach gewünschter Leistung aus einem bis mehreren Blöcken mit quadratischen Zellen mit wenigstens 340 Liter Inhalt je Zelle.

Jede Zelle (3) ist mit einem speziellen Rührwerk (4) zur Dispergierung und einem integrierten Rohr (2) für Hydratslurry und Rauchgas ausgestattet.

Die so konzipierte Anlage arbeitet **vollautomatisch und kontinuierlich**, womit das für die industrielle Verwendung geforderte, gefällte Kalziumkarbonat (PCC) in den wesentlichen Kristallformen und Korngrößen hergestellt werden kann.

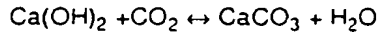
Figur 1



EP 0 799 797 A1

Beschreibung

a) Die Erfindung bezieht sich auf die kontinuierliche Herstellung eines Weißpigmentes (Kalziumkarbonat) unter Verwendung von Kalziumhydrat und Kohlendioxidgas, entsprechend der Formel



b) Der bisherige Stand der Technik beschränkt sich auf die Mahlung natürlichen Karbonates (Marmor, Kreide) bzw. auf Erfindungen zur Herstellung von Kalziumkarbonat in chargenweisen Prozessen.

c) Die technische Aufgabe, mit welcher die Erfindung gelöst wird, ist gekennzeichnet durch ein Verfahren der fortschreitenden Karbonisierung in seriell geschalteten Zellen, bis zur Erreichung eines stabilen Kalziumkarbonates. Ein ebenso entscheidender Teil der Erfindung ist die Ausführung der Einrichtung zur Dispergierung des Kalziumhydrates mit dem CO_2 des Rauchgases.

d) Zur umfassenden industriellen Verwendung des präzipitierten Kalziumkarbonates (PCC) ist neben der Stabilität auch die Erreichung gewünschter Korngrößen und deren Verteilung, sowie die Herstellung bestimmter Kristallformen von besonderer Bedeutung.

e) Das Verfahren erlaubt die Herstellung der von den Anwendern vorwiegend geforderten Kristallformen:

Kalzit - rhombohedral und scalenohedral
Aragonit - acicular

Kalzit erfordert, wie aus der Literatur bekannt, Reaktionstemperaturen unter 30°C , wobei das scalenohedrale Kalzit bei Temperaturen von $25-28^\circ\text{C}$ und das rhombohedrale Kalzit nur bei sehr niedrigen Temperaturen entsteht. Aragonit benötigt höhere Temperaturen, vorzugsweise $30-36^\circ\text{C}$.

Eine Beschleunigung der Startzeiten wird dadurch erreicht, daß die erste Zelle mit Karbonat der angestrebten Kristallform zu $2/3$ gefüllt und mit Beginn des Hydratdurchflusses sofort das Rauchgas eingeleitet wird.

Die Karbonisierung gelingt schon ab einer CO_2 Konzentration im Rauchgas von 10%. Die Leistung der Zellblöcke ist proportional der CO_2 Konzentration. Die Korngröße wird von der Konzentration der Hydratsuspension, der Durchflußmenge und dem Rauchgasüberschuß beeinflusst.

f) Die hier beanspruchte Erfindung, dargestellt in Fig. 1, besteht - je nach gewünschter Leistung - aus einem bis mehreren Blöcken mit quadratischen Zel-

len mit wenigstens 340 Liter Inhalt je Zelle.

Jede Zelle(3) ist mit einem speziellen Rührwerk (4) zur Dispergierung des Hydratslurrys mit dem Rauchgas ausgestattet.

Dazu ist ein offenes, kombiniertes Gas- und Slurryrohr (2) über der Rührwerkswelle am Motor zentrisch angeflanscht.

Das Rührorgan erzeugt einen bestimmten Unterdruck, der einerseits die Einbringung des Gases unter minimalem Druck erlaubt und andererseits die Zirkulation innerhalb der Zelle verstärkt.

Diese Kombination ergibt eine Dispergierung, welche die Reaktion zwischen Hydrat und Gas bei kleinster Rührwerksleistung (1,5 kW) ermöglicht. Das Hydrat gelangt von einer Zelle (3) über ein geneigtes Rohr (1) drucklos in das kombinierte Gas- und Slurryrohr (2) der nächsten Zelle. Die Karbonisierung wird über die Rauchgas- bzw. Durchflußmenge, sowie die eingestellte Konzentration der Hydratsuspension gesteuert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von gefälltem Kalziumkarbonat dadurch gekennzeichnet, daß die Karbonisierung in seriell geschalteten Zellen erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1), dadurch gekennzeichnet, daß Zellen eingesetzt werden, deren Grundriß quadratisch ist und die Höhe mindestens 1000 mm beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, daß eine Blockanordnung der Zellen vorgesehen ist, wobei sich die Anzahl der Zellen und Blöcke durch die Anlagenkapazität ergibt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1) bis 3), dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung von Gas und Slurry sowie deren Dispergierung (Figur 1) in der Weise erfolgt, daß je Zelle (3) ein Rührwerk (4) mit integriertem Gas- und Slurryrohr (2) vorgesehen ist.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1) bis 4), dadurch gekennzeichnet, daß scalenohedrales Kalzit bei Temperaturen von unter 28°C , rhombohedrales Kalzit bei Temperaturen von unter 15°C , aciculares Aragonit bei Temperaturen von über 30°C hergestellt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1) bis 5), dadurch gekennzeichnet, daß Korngrößen zu einem hohen Prozentsatz kleiner als $2 \mu\text{m}$ hergestellt werden können.

